

平成 30 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K21222

研究課題名(和文) 卑金属と半金属の協同触媒による不活性結合の活性化および貴金属代替反応の開発

研究課題名(英文) Highly efficient catalysts for the activation of inert substrates with the assist of synergetic interaction between base metal and metalloid

研究代表者

田原 淳士 (Tahara, Atsushi)

九州大学・先導物質化学研究所・助教

研究者番号：50713145

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、貴金属触媒を用いて報告されてきた不飽和結合の還元反応を、安価で低毒性な第一周期遷移金属(卑金属)を用いて代替することを目的とした。シシラメタラサイクル骨格を有する鉄錯体1は常温・常圧でのアルケンの水素化が可能であったが、理論計算の結果から、H-H結合がFe金属中心上ではなくFe-Si結合上で結合メタセシス的に開裂することで効率的に活性化される反応経路を見出した。更に金属種や配位環境が異なる場合にも本システムが適応可能であることを実験および理論の両観点から示した。これらの知見を基に、鉄-ケイ素結合を有する改良型の触媒を合成し、還元が困難とされる四置換アルケンの水素化を達成した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of the research is to replace noble-metal-catalysts for the reduction of unsaturated bonds into base-metal-catalysts. Iron complex 1, which bears Fe-Si bonds, catalyzed hydrogenation of alkenes under mild condition (1 atm of H<sub>2</sub> at ambient temperature). Theoretical studies revealed that H-H bond is activated not on the iron center but with the assist of Fe-Si bond to afford Fe-H and Si-H bond with lower energy barrier. This system could be applied into other metals by synthesizing Ru analogues. Finally, we achieved to develop highly efficient Fe catalysts for the hydrogenation of sterically-hindered tetrasubstituted alkenes.

研究分野：有機金属化学

キーワード：鉄 ケイ素 アルケンの水素化 コバルト 理論計算

### 1. 研究開始当初の背景

均一系触媒を用いた不飽和化合物の水素化反応は、有機合成上、極めて重要な反応である。これまでに Pt, Pd, Rh といった貴金属 (第二・第三周期遷移金属) 触媒を用いた水素化反応が数多く達成されてきた。近年では、これらの反応を Fe, Co, Ni といった卑金属 (第一周期遷移金属) 触媒へと代替する試みが盛んに取り組まれている。安価で豊富に存在し、毒性の低い卑金属による反応開発は、元素戦略の観点からも非常に重要であるが、第一周期遷移金属触媒を用いた水素化反応の報告例は限られていた。

本課題のカギは、H<sub>2</sub> 分子の H-H 結合をいかに効率的に卑金属中心上で切断するかという点にある。しかしながら、鉄は高スピン錯体を安定に与え、貴金属に見られるような酸化的付加反応 (図 1a) よりもラジカル反応が進行しやすく、反応の制御が困難であった。

これに対し、金属-配位子間の協同的な作用を利用した H<sub>2</sub> 分子の活性化は有効な手段である。Casey, Guan, Milstein, Morris らによって、Fe-配位子協同効果による H<sub>2</sub> 分子の活性化および不飽和結合の水素化反応が報告されているが、基質はカルボニル化合物といった極性基質に限られていた (図 1b)。その他、Chirik や Milstein らによってアルケンやアルキンの水素化が報告されているものの、触媒の安定性や反応条件など、未だ改善の余地が多く残されている。またラジカル的な H-H 開裂など、反応機構に関して不明瞭な点が多く、鉄錯体によるアルケンの水素化における明瞭な触媒設計指針の立案が本領域に求められていた。

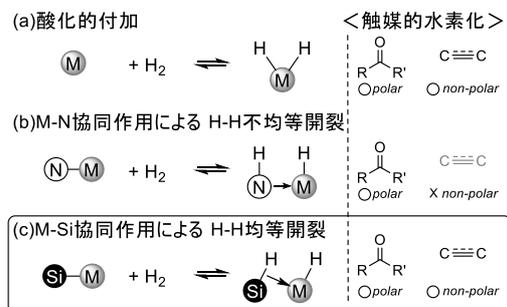


図 1. 金属中心と H<sub>2</sub> 分子との反応様式

### 2. 研究の目的

上記 1. の背景の中で、申請者の所属する研究室では触媒的還元反応を古くから研究しており、近年では貴金属触媒の卑金属触媒への代替に取り組んでいる。砂田は、図 2 に示したジシラメタラサイクル骨格を有する Fe 触媒 **1** を用いて、種々の基質の還元反応を達成している (文献 1)。特筆すべきは、カルボニル化合物の還元反応に加え、アルケンの水素化反応を、室温 1 気圧という温和な条件で達成している点である。これまで Si 原子の役割は、その強い  $\sigma$  donor 性と高い *trans* 効果にあると考えられてきたが、申請者は鉄-ケイ素結合の存在が H-H の活性化に

寄与すると考えた (図 1c)。そこで本研究では、錯体 **1** の持つ特異な反応性について、結合活性化における鉄-ケイ素結合の持つ役割を明確にするとともに、それらの概念を一般性の高いものまで拡張し、アルケンの水素化を含む種々の還元反応に高活性を示す第一周期遷移金属触媒の開発を目的とした。

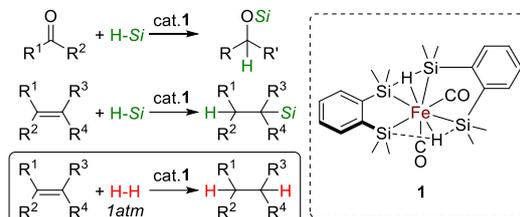


図 2. Fe 錯体 **1** を用いた種々の触媒反応

### 3. 研究の方法

上記 2. の達成のため、理論と実験の融合を課題達成の主軸とした。具体的には、鉄錯体 **1** の持つ性質について、実験から得られる化合物データと、理論計算から得られる電子状態等の情報を併用し、まずは本学問の体系化を図った。また、理論から得られた知見を基に、触媒設計を見直し、更なる高活性な水素化触媒の合成を試みた。具体的には、錯体 **1** では達成が困難であった、反応性の乏しい四置換アルケンの水素化に取り組んだ。

### 4. 研究成果

#### (1) DFT 計算を用いた錯体 **1** の理論研究

錯体 **1** は 2 つのジシラメタラサイクル骨格、2 つの CO 配位子、2 つのヒドリド配位子を持つことが、各種 NMR, IR, 単結晶 X 線測定、および元素分析より明らかにされている。しかしながら、2 つの水素原子の位置については特定できていなかった (図 3a)。今回、DFT 計算を用いて構造最適化を行った結果、2 つの水素原子はケイ素原子よりも鉄中心と強く相互作用し、水素-ケイ素間は非常に弱い二次的な相互作用 (SISHA; 文献 2) を持つことが示唆された。これらは NMR から得られる  $J_{H-Si}$  値が 13.2 Hz と極めて小さいことと矛盾しない (図 3b)。

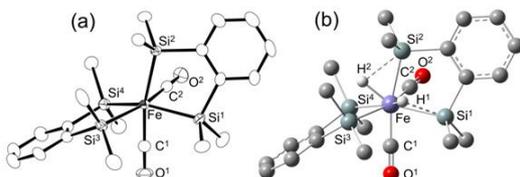


図 3. (a) 単結晶 X 線回折による錯体 **1** の分子構造 (b) DFT 計算による最適化構造

NMR 測定結果から、錯体 **1** は鉄錯体でありながら反磁性を示す。単結晶 X 線構造解析から得られた分子構造をもとに、錯体 **1** のスピン状態の異なる 3 つの構造について計算し、それぞれの最適化構造についてエネルギー比較を行った結果、高スピンである三重項状態、五重項状態に比べて、低スピンであ

一重項状態がエネルギー的に極めて安定であることが提案された。これは錯体 **1** の配位様式が八面体構造をとり、且つシリル基と支持配位子である 2 つの CO の影響によって、非常に大きな配位子場分裂エネルギーを持つためと考えられる。

次に、錯体 **1** によるエチレンの水素化に関する反応経路を DFT 計算を用いて考察した。錯体 **1** は配位飽和な 18 電子錯体のため、反応初期には 1 分子のジシリルベンゼンの脱離とともにエチレンと水素分子が配位して活性種 **A1** が生成すると想定した。まず、貴金属錯体と同じ酸化的付加による H-H 結合の活性化および鉄ジヒドリド種の生成経路を計算したが、最適化構造、および遷移状態構造とも高エネルギーの経路が提案された。一方、別の経路について模索すると、H-H 結合が Fe 金属中心上ではなく、Fe-Si 結合上で、 $\sigma$  結合メタセシ的に切断され、Fe-H および Si-H が生成する機構が極めて低エネルギーで進行することが計算によって提案された(図 4)。これは Sabo-Etienne らによって提唱された  $\sigma$ -CAM という機構に分類されるが、今回はじめて鉄原子にも適応されることを理論的に証明した(文献 3)。以上のように、鉄-ケイ素結合による H-H 結合の活性化のメカニズムが理論計算を用いて解明され、鉄触媒を用いた不活性結合活性化に関する新たな触媒設計指針を提唱することに成功した。これらの成果は J. Org. Chem. 誌にまとめ発表するとともに(雑誌論文④)、Princeton 大学 (USA) および南洋理工大学 (Singapore) といった海外のシンポジウムにおいて招待講演という形で口頭発表を行い、高い評価を得ている。

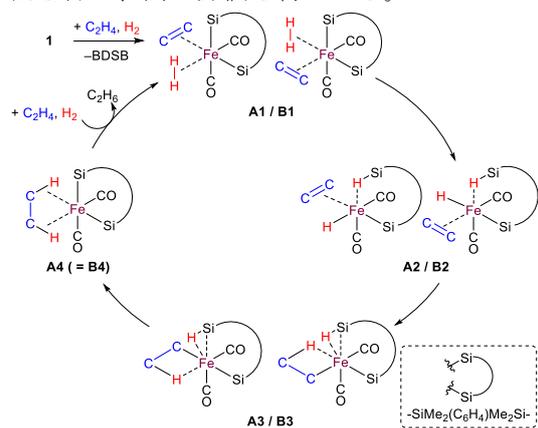


図 4. 錯体 **1** によるエチレンの水素化の推定反応機構

(2) Ru 錯体 **2** の合成及びアルケンの水素化  
Fe 錯体 **1** は  $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_8)\text{Fe}(\text{CO})_3$  と 1,2-bis(dimethylsilyl)benzene (BDSB) との反応から合成される。同様に、 $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_8)\text{Ru}(\text{CO})_3$  と BDSB との反応から、Ru 類縁体 **2** を合成することに成功した。錯体 **2** は錯体 **1** と同じ組成であり、また錯体 **1** 同様、2 つの水素原子がヒドリド配位子として Ru 金属中心周辺に位置し、ジシラメタラサ

イクル骨格内のケイ素原子と弱い相互作用 (SISHA) を形成している。支持配位子である CO の位置関係は、Fe 錯体 **1** は互いに *cis* 位、Ru 錯体 **2** は互いに *trans* 位にある(図 5)。この差について比較するため、仮想的に CO 配位子の位置関係の異なる異性体の構造最適化を行いエネルギー比較すると、実験結果を支持するエネルギー差となった。これは Fe と Ru の原子半径の大きさの違いにより生じる 2 つの BDSB 配位子間の立体障害の差に起因すると考えられる。

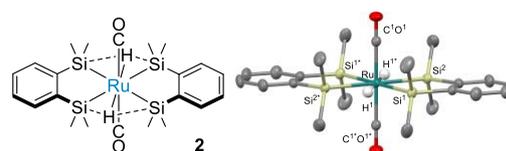


図 5. 錯体 **2** およびその分子構造

錯体 **2** についても、室温 1 気圧でアルケンの水素化に活性を示すことが実験的に明らかになった。反応機構に関する知見を得るため DFT 計算を行った結果、錯体 **1** と同様、H-H 結合が Ru-Si 結合によって協同的に切断される経路が極めて低エネルギーであることが示された(図 6)。また、支持配位子である CO 配位子の位置関係 (*cis*, *trans*) が異なる異性体、更には同族元素である Os 錯体についても仮想的に計算したところ同様の傾向が見られ、金属や配座の違いによらず、金属-ケイ素結合による H-H 結合の協同的な活性化が極めて一般性の高い概念であることが理論および実験の融合により示された。これらの成果は Bull. Chem. Soc. Jpn. 誌にまとめ発表した(雑誌論文③)。本論文は高い評価を受け、論文賞である BCSJ award (2017, Vol. 90, No. 5) を受賞した。

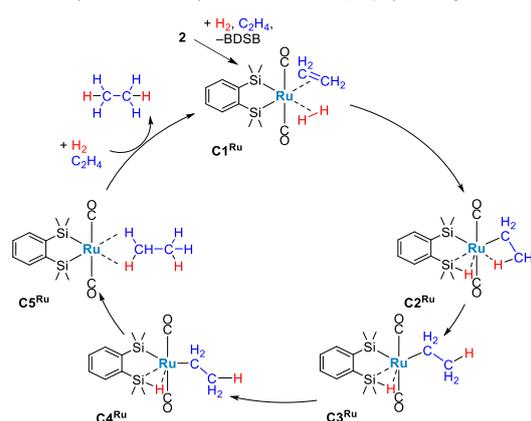


図 6. 錯体 **2** によるエチレンの水素化の推定反応機構

(3) 支持配位子としてイソシアニドを有する新規ジシラメタラサイクル鉄錯体 **3** の合成および四置換アルケンの水素化

Fe 錯体 **1** は常温常圧でのアルケンの水素化に対し効果的な触媒として機能するが、錯体の熱安定性に課題があった。また、アルケンの水素化において課題とされる単純四

置換アルケンの水素化については、活性が乏しかった。そこで、錯体の高機能化を目的として、支持配位子を CO 配位子に代わり等電子体であるイソシアニド配位子 (CNR) に置換したジシラメタラサイクル鉄錯体 **3** およびルテニウム錯体 **4** を新規に合成した。錯体 **3**, **4** の分子構造は Ru 錯体 **2** に類似していた。

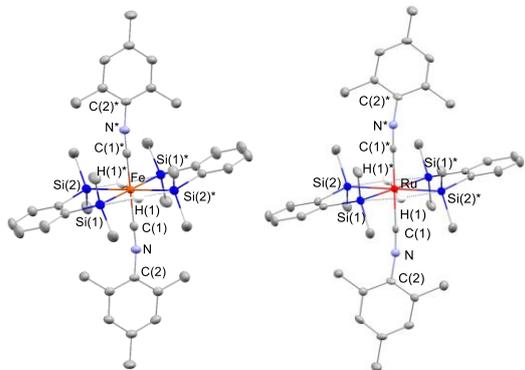


図 7. 錯体 **3**, **4** の分子構造 (R = Mesityl)

錯体 **3**, **4** はいずれもアルケンの水素化に高い活性を示した。1-octene や styrene といった末端アルケンについては、錯体 **1**, **2** に比べ大幅な触媒量低減に成功し、鉄錯体 **3** では 0.05 mol%, ルテニウム錯体 **4** では 0.005 mol% での水素化を達成した。また、2,3-dimethyl-2-butene といった配向基を持たない単純な四置換アルケンについても、錯体 **3**, **4** それぞれ 1 mol%, 0.1 mol% といった低触媒濃度での水素化を達成し、世界的に報告されている現行の鉄およびルテニウム触媒と比較しても遜色ない高い活性を示すことが明らかとなった。

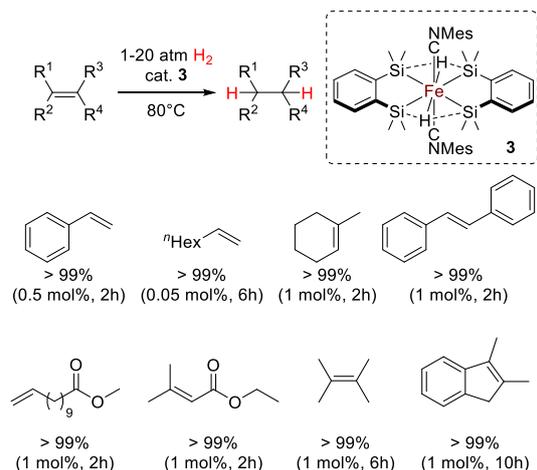


図 8. 錯体 **3** によるアルケンの水素化

錯体 **1**, **2** で見出された反応機構を想定し、DFT 計算による同様の理論研究を行ったところ、嵩高いアルケンの場合、図 6 の機構では、ジシラメタラサイクル骨格と、アルケン、およびイソシアニド配位子との立体障害により、エネルギー的に不利という計算結果が得られた。そこで、別の経路を探索した結果、図 9 に示すように、まず立体的に小さ

な H<sub>2</sub> 分子が金属上に複数配位し、ジシラメタラサイクル上のケイ素を含む σ-結合メタセシ的な H-H 結合活性化が進行し、その後アルケンが配位する経路がエネルギー的に有利という計算結果が得られた。この場合、アルケン分子の錯体上での回転は伴わないため、立体反発が軽減される。これらの成果は J. Am. Chem. Soc. 誌にまとめ発表を行った(雑誌論文①)。

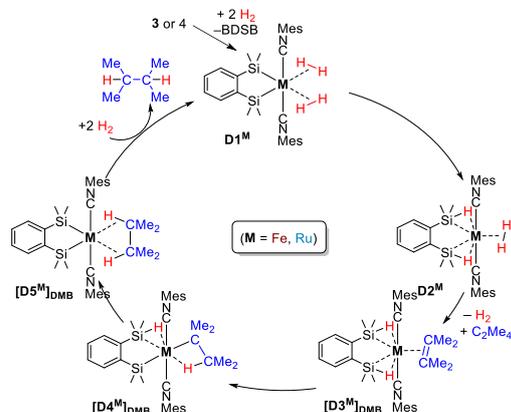


図 9. 錯体 **3**, **4** による 2,3-ジメチル-2-ブテンの水素化の推定反応機構

(4) 鉄触媒を用いたアルケンのヒドロシリル化、その他

一連の研究では、金属-ケイ素結合を配位子として導入し、錯体を用いた水素化を達成してきた。これらのシステムを、系内で発生する金属-ケイ素結合に展開することで、不飽和化合物の水素化のみならず、ヒドロシリル化に適応可能と考えた。種々検討を行った結果、鉄およびコバルトの金属カルボン酸塩とイソシアニドの触媒系が、ヒドロシロキサンを用いたアルケンのヒドロシリル化に効率的に機能することを見出した。これらは種々のアルケンに適応可能な他、シリコン変性やシリコン硬化にも有効であり、実用化が期待される成果である。本成果は J. Am. Chem. Soc. 誌にまとめ発表を行った(雑誌論文①)。また、本論文は高被引用度論文として指定され、同雑誌の Spotlight, cover に選定される他、2016 年度に掲載されたすべてのアメリカ化学会誌の論文中、12 件のみ選ばれた Select Research Article に選出された。現在、更なる高機能触媒の開発を行う他、反応機構に関する理論研究を並行して行っている。

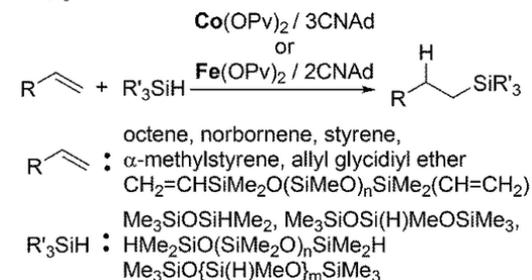


図 10. アルケンのヒドロシリル化

その他、上述した成果(1)~(4)のみならず、カルボニル化合物のヒドロシラン還元への展開や、鉄触媒を用いたヒドロホウ素化等も達成されており、いずれも論文準備中である。本成果から得られた知見を基に、今後は、キラルケイ素配位子による不斉水素化への展開や、他の卑金属、他の半金属を用いた貴金属代替反応の開発が期待される。

<引用文献>

1. Yusuke Sunada et al., Dalton Trans., Vol. 42, 2013, pp.16687-16692.
2. Sabo-Etienne et al., J. Am. Chem. Soc., Vol. 121, 1999, pp. 6668-6682.
3. Sabo-Etienne et al., Angew. Chem. Int. Ed. Vol. 46, 2007, pp. 2578-2592.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① Yusuke Sunada, Hajime Ogushi, Taiji Yamamoto, Uto Shoko, Mina Sawano, Atsushi Tahara, Hiromasa Tanaka, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Hideo Nagashima, Disilaruthen- and Ferracyclic Complexes Containing Isocyanide Ligands as Effective Catalysts for Hydrogenation of Unfunctionalized Sterically Hindered Alkenes, J. Am. Chem. Soc., 査読有, Vol. 140, 2018, pp. 4119-4134.  
DOI : 10.1021/jacs.8b00812
- ② 田原 淳士, ベースメタルと典型元素による分子活性化の最近の動向, Organometallic News, 査読有, Vol. 2, 2017, pp. 80.  
[http://www.kinka.or.jp/om/omnews\\_archive/2017\\_02.html](http://www.kinka.or.jp/om/omnews_archive/2017_02.html)
- ③ Konoka Hoshi, Atsushi Tahara, Yusuke Sunada, Hironori Tsutsumi, Ryoko Inoue, Hiromasa Tanaka, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Hideo Nagashima,  $\sigma$ -CAM Mechanisms for the Hydrogenation of Alkenes by *cis*- and *trans*- Disila metallacyclic Carbonyl Complexes (M = Fe, Ru, Os): Experimental and Theoretical Studies, Bull. Chem. Soc. Jpn., 査読有, Vol. 90, 2017, pp. 613-626.  
DOI : 10.1246/bcsj20170004
- ④ Atsushi Tahara, Hiromasa Tanaka, Yusuke Sunada, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Hideo Nagashima, Theoretical Study of the Catalytic Hydrogenation of Alkenes by a Disilaferracyclic Complex: Can the

Fe-Si  $\sigma$ -Bond-Assisted Activation of H-H Bonds Allow Development of a Catalysis of Iron?, J. Org. Chem., 査読有, Vol. 81, 2016, pp. 10900-10911.  
DOI : 10.1021/acs.joc.6b01961

- ⑤ 永島 英夫, 真川 敦嗣, 田原 淳士, 砂田 祐輔, 野田 大輔, 作田 晃司, アルケンのヒドロシリル化用鉄・コバルト触媒の開発, ケイ素化学協会誌, 査読有, Vol. 33, 2016, pp. 4-13. [http://www.sscj.jp/kyokaishi/web\\_No33.pdf](http://www.sscj.jp/kyokaishi/web_No33.pdf)
  - ⑥ Daisuke Noda, Atsushi Tahara, Yusuke Sunada, Hideo Nagashima, Non-Precious-Metal Catalytic Systems Involving Iron or Cobalt Carboxylates and Alkyl Isocyanides for Hydrosilylation of Alkenes with Hydrosiloxanes, J. Am. Chem. Soc., 査読有, Vol. 138, 2016, pp. 2480-2483.  
DOI : 10.1021/jacs.5b11311
  - ⑦ Atsushi Tahara, Yasumitsu Miyamoto, Ryota Aoto, Keisuke Shigeta, Yuta Une, Yusuke Sunada, Yukihiro Motoyama, Hideo Nagashima, Organometallics, 査読有, Vol. 34, 2015, pp. 4895-4907.  
DOI : 10.1021/acs.organomet.5b00636
  - ⑧ Atsushi Tahara, Regio- and Stereo selective Synthesis of Multisubstituted Enamides by Treatment of Ynamides with Boronic Acids, J. Synth. Org. Chem., 査読有, Vol. 73, 2015, pp. 749-750.  
DOI: 10.5059/yukigoseikyokaishi.73.749
- [学会発表] (計 29 件) ※代表例を選出
- ① Atsushi Tahara, Shunsuke Nagino, Yusuke Sunada, Ryohei Haige, Soichiro Kyushin, Hideo Nagashima, Syntheses of Substituted 1,4-Disila-2,5-cyclohexadienes from Cyclic Hexasilane Si<sub>6</sub>Me<sub>2</sub> and Alkynes via Successive Si-Si Bond Activation by Pd / Isocyanide Systems, 日本化学会第 98 回春季年会, 2018, 日本大学 (千葉). 【国内学会、口頭発表】
  - ② Atsushi Tahara, Konoka Hoshi, Yusuke Sunada, Hiromasa Tanaka, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Hideo Nagashima, Theoretical Studies of the Catalytic Hydrogenation of Alkenes by Disilametallacyclic Complexes bearing *cis*- and *trans*-Dicarbonyl Ligands (M = Fe, Ru, Os), IRCCS-JST CREST Joint Symposium, 2018, Kyushu University (Fukuoka). 【国際学会、ポスター発表】
  - ③ 田原 淳士, 砂田 祐輔, 田中 宏昌, 塩

田 淑 仁, 吉 澤 一 成, 永 島 英 夫, Theoretical Studies of the Hydrogenation of Alkenes catalyzed by a Series of Disilametallacyclic Complexes which bears *cis*- or *trans*-Dicarbonyl Ligands (M = Fe, Ru, Os), 第 64 回有機金属化学討論会, 2017, 東北大学 (宮城). 【国内学会、口頭発表】

- ④ Atsushi Tahara, Yusuke Sunada, Hiromasa Tanaka, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa, Hideo Nagashima, Theoretical Studies of the Catalytic Hydrogenation of Alkenes by Disilametallacyclic Complexes bearing *cis*- and *trans*-Dicarbonyl Ligands (M = Fe, Ru, Os), OMCOS 19, 2017, Korea. 【国際学会、ポスター発表】
- ⑤ 田原 淳士, 田中 宏昌, 砂田 祐輔, 塩田 淑仁, 吉澤 一成, 永島 英夫, Theoretical Studies of the Catalytic Hydrogenation of Alkenes by a series of Disilametallacyclic iron and ruthenium Complexes, 日本化学会第 97 回春季年会, 2017, 慶應義塾大学 (神奈川). 【国内学会、口頭発表】
- ⑥ 田原 淳士, 砂田 祐輔, 田中 宏昌, 吉澤 一成, 永島 英夫, ジシラルテナサイクル骨格を有するルテニウムビスイソシアニド錯体を用いた多置換アルケンの触媒的水素化反応に関する理論研究, 第 20 回ケイ素化学協会シンポジウム, 2016, 安芸グランドホテル (広島). 【国内学会、ポスター発表】
- ⑦ Atsushi Tahara, A Theoretical Study of the Hydrogenation of Alkenes catalyzed by Iron Complexes bearing Disilametallacycle Moieties, BASE METAL CATALYSIS SYMPOSIUM, 2016, Princeton University, USA. 【招待講演、国際学会、口頭発表】
- ⑧ Atsushi Tahara, A Theoretical Study of the Hydrogenation of Alkenes catalyzed by Iron Complexes bearing Disilametallacycle Moieties, NTU-JST CREST Joint Symposium, 2016, Nanyang Technological University, Singapore. 【招待講演、国際学会、口頭発表】
- ⑨ 田原 淳士, 砂田 祐輔, 田中 宏昌, 吉澤 一成, 永島 英夫, ジシラメタラサイクル骨格を有する鉄触媒を用いたアルケンの水素化に関する反応機構研究, 第 62 回有機金属化学討論会 2015, 関西大学 (大阪). 【国内学会、ポスター発表】

・・・上記を含む計 29 件

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 8 件)

名称: エナミン化合物およびその用途  
発明者: 永島英夫、田原淳士、北原いくみ、  
國信洋一郎

権利者: JST  
種類: 特許  
番号: PCT/JP2018/008116, 特願 2017-039057  
出願年月日: 2018/3/2, 2017/3/2  
国内外の別: 国外, 国内

名称: ヒドロシリル化反応触媒  
発明者: 永島英夫、砂田祐輔、田原淳士、野  
田大輔、作田晃司

権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: PCT/JP2016/069989, 特願 2015-140722  
出願年月日: 2016/7/14, 2015/7/14  
国内外の別: 国外, 国内

名称: ヒドロシリル化反応触媒  
発明者: 永島英夫、砂田祐輔、田原淳士、野  
田大輔、副島廣恵、作田晃司

権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: PCT/JP2015/072839, 特願 2014-164194  
出願年月日: 2015/8/12, 2014/8/12  
国内外の別: 国外, 国内

名称: ヒドロシリル化反応触媒  
発明者: 永島英夫、砂田祐輔、田原淳士、野  
田大輔、副島廣恵、作田晃司

権利者: 同上  
種類: 特許  
番号: PCT/JP2015/072830, 特願 2014-164181  
出願年月日: 2015/8/12, 2014/8/12  
国内外の別: 国外, 国内

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

- ・ 田原 淳士, 有機合成化学協会 ADEKA 研究企画賞, 2017 (<https://www.ssocj.jp/award/project/>)
- ・ 田原 淳士, BCSJ award, 2017, Vol.90 (<http://www.journal.csj.jp/doi/abs/10.1246/bcsj.20170004>)
- ・ 田原 淳士, 業績⑥, JACS 誌 の Select Research Article 2016 に選定.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田原 淳士 (TAHARA, Atsushi)  
九州大学・先導物質化学研究所・助教  
研究者番号: 5 0 7 1 3 1 4 5